

## Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

### Основы классификации веществ

#### Вопросы и задания

1. В чем отличие между химическим элементом и простым веществом?
2. Какие элементы входят в состав карбоната калия  $K_2CO_3$ ? Из каких простых веществ можно получить карбонат калия  $K_2CO_3$ ?
3. К каким классам веществ относятся соединения:  $K_2SO_4$ ,  $HCN$ ,  $MgO$ ,  $NaHCO_3$ ,  $MgOHCl$ ,  $KAl(SO_4)_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3COONH_4$ ,  $SO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $NaHS$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Mn_2O_7$ . Назовите все соединения.
4. Какие свойства оксидов и гидроксидов называют кислотно-основными? Напишите реакции, иллюстрирующие кислотно-основные свойства  $SO_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NH_3 \cdot H_2O$ ,  $HCN$ .

### Количественные соотношения в химии

#### Вопросы и задания

5. В каких единицах измеряется количество вещества? Дайте определение моля.
6. Сколько молей атомов кислорода и водорода содержится в 1 моле воды?
7. Рассчитайте количество атомов углерода, которое содержится в 15 г карбоната кальция и в 15 л углекислого газа при нормальных условиях.
8. Сформулируйте закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон Авогадро. Запишите уравнение Клапейрона-Менделеева.
9. Определите, сколько литров углекислого газа  $CO_2$  при  $25^\circ C$  и давлении 1 атм выделится при окислении на воздухе 25,2 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ .
10. Рассчитайте массу осадка  $Ba_5(OH)(PO_4)_3$ , который получится, если к раствору, содержащему 34,3 г  $Ba(OH)_2$ , добавить 16,4 г кристаллического  $Na_3PO_4$ .

### Способы выражения количественного состава растворов

#### Вопросы и задания

11. Как определяется массовая доля растворенного вещества?
12. Как определяется молярная концентрация раствора?

13. При температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и давлении  $0,9$  атм в  $1$  л воды растворили  $690$  л аммиака. Рассчитайте массовую долю аммиака в растворе и молярную концентрацию полученного раствора (плотность раствора  $\rho = 0,88$  г/мл).

Примеры решения задач

1. Какое количество вещества и сколько атомов водорода содержится в  $9$  г воды.

Решение:

Найдем молярную массу воды:  $M(\text{H}_2\text{O}) = (1 \cdot 2) + 16 = 18$  г.

Количество вещества в  $9$  г воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{9 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль.}$$

Число молекул воды в этом количестве вещества

$$N(\text{H}_2\text{O}) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,5 = 3,011 \cdot 10^{23}.$$

В каждой молекуле воды два атома водорода, следовательно, число его атомов

$$N(\text{H}) = 3,011 \cdot 10^{23} \cdot 2 = 6,022 \cdot 10^{23}.$$

2. Прореагировало  $0,36$  г водорода и  $2,56$  г кислорода. Сколько граммов воды получилось?

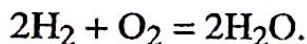
Решение:

Определим исходные количества водорода и кислорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{0,36 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 0,18 \text{ моль,}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{2,56 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 0,08 \text{ моль.}$$

Водород и кислород реагирует по реакции:



Из уравнения реакции видно, что водорода расходуется в два раза больше, чем кислорода. Тогда для того, чтобы прореагировало  $0,18$  молей водорода, необходимо  $0,09$  молей кислорода. Поскольку имеется только  $0,08$  молей кислорода, он находится в недостатке и количество молей получившейся воды должно быть рассчитано по его количеству. Согласно уравнению реакции из  $0,08$  молей кислорода получается  $0,16$  молей воды. Молярная масса воды  $18$  г, следовательно,

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} \cdot 0,16 \text{ моль} = 2,88 \text{ г.}$$

3. Взаимодействие оксида марганца(IV) с концентрированной соляной кислотой протекает в соответствии с уравнением



Определите, сколько литров газообразного хлора при давлении 0,9 атм и температуре 22°C выделится при взаимодействии 3,5 г  $\text{MnO}_2$  с 20 мл 36% раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

*Решение:*

Определим, сколько граммов  $\text{HCl}$  содержится в 20 мл 36% раствора

$$m(\text{HCl}) = 0,36 \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 0,36 \cdot 20 \text{ мл} \cdot 1,18 \text{ г/мл} = 8,5 \text{ г}.$$

Затем рассчитаем, сколько молей  $\text{MnO}_2$  и молей  $\text{HCl}$  введено в реакцию:

$$n(\text{MnO}_2) = \frac{3,5 \text{ г}}{87,94 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{8,5 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,23 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции видно, что для того, чтобы 0,04 моля  $\text{MnO}_2$  прореагировало с соляной кислотой полностью, необходимо 0,16 молей  $\text{HCl}$ . В смеси реагентов присутствует 0,23 моля  $\text{HCl}$ , следовательно, соляная кислота находится в избытке, а  $\text{MnO}_2$  в недостатке и по его количеству нужно вести дальнейшие расчеты.

Поскольку по уравнению реакции из 1 моля  $\text{MnO}_2$  получается 1 моль  $\text{Cl}_2$ , из 0,04 молей  $\text{MnO}_2$  получается 0,04 моля  $\text{Cl}_2$ .

Объем, который занимает 0,04 моля газообразного хлора при давлении 0,9 атм и температуре 22°C (295 К), определим по уравнению Клапейрона-Менделеева

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{nRT}{p} = \frac{0,04 \text{ моль} \cdot 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л/К} \cdot \text{моль} \cdot 295 \text{ К}}{0,9 \text{ атм}} = 1,075 \text{ л}.$$

4. Сколько граммов 18% раствора хлорида калия  $\text{KCl}$  необходимо взять для приготовления 500 мл 0,05 М раствора  $\text{KCl}$ ?

*Решение:*

Молярная масса хлорида калия  $M(\text{KCl}) = 74,5$  г/моль.

Рассчитаем, сколько граммов  $\text{KCl}$  содержится в 500 мл (0,5 л) 0,05 М раствора

$$m = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 1,86 \text{ г}.$$

Определим, сколько граммов 18 % раствора содержит 1,86 г хлорида калия.

Для этого воспользуемся формулой для расчета массовой доли  $\omega$  растворенного вещества  $\text{KCl}$ :

$$\omega = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{раствора}}},$$

откуда

$$m_{\text{раствора}} = \frac{m_{\text{KCl}}}{\omega} = \frac{1,86}{0,18} = 10,33 \text{ г.}$$

**ЗАДАЧИ**

- 1. Определите количество вещества в 16 г оксида серы(IV). Сколько атомов серы и атомов кислорода содержится в этом количестве  $\text{SO}_2$ ?
2. Определите массу углерода, кислорода и водорода в 1 моле глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .
- 3. Сколько молей кислорода при  $48^\circ\text{C}$  и давлении 738 мм рт.ст. занимает объем 23 л?
4. При обезвоживании 1,1 г кристаллогидрата хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  образуется 0,937 г безводной соли  $\text{BaCl}_2$ . Определите значение  $x$  в формуле кристаллогидрата.
5. Рассчитайте, сколько граммов кислорода и молей атомов водорода находятся в навеске гидрокарбоната натрия, содержащей 2,34 г углерода.
6. Какова масса 0,556 молей нитрата аммония? Сколько молей атомов азота содержится в данной массе?
7. Уравняйте реакцию:
 
$$\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$$
 и определите, сколько мл водорода при  $25^\circ\text{C}$  и давлении 97 кПа выделится при взаимодействии с водой 2,1 г  $\text{CaH}_2$ .
- 8. При взаимодействии алюминия с избытком раствора гидроксида натрия протекает реакция
 
$$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2 \uparrow.$$
 Определите, сколько граммов алюминия прореагировало, если при температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении 750 мм рт.ст. выделилось 80 мл водорода.
9. Рассчитайте, сколько граммов сульфида сурьмы(III) выпадет в осадок, если через раствор, содержащий 0,5 молей  $\text{SbCl}_3$ , пропустить 6 л сероводорода при давлении 98 кПа и температуре  $18^\circ\text{C}$ .
- 10. На нейтрализацию 20,78 мл 0,116 М соляной кислоты израсходовано 21,34 мл раствора гидроксида калия. Определите молярную концентрацию этого раствора  $\text{KOH}$ .
11. Какой объем 70%-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,622 \text{ г/мл}$ ) надо взять для приготовления 25 мл 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,121 \text{ г/мл}$ )?

## Тема 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ЭНЕРГИЯ ГИББСА.

### Основные понятия химической термодинамики

#### Вопросы и задания

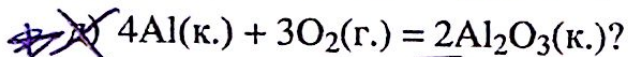
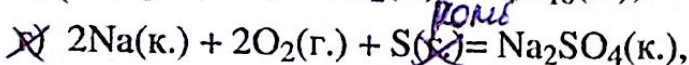
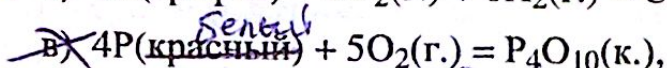
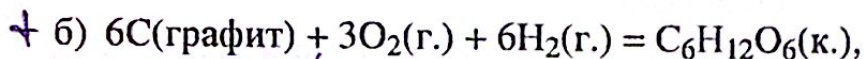
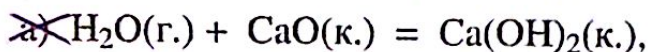
1. Дайте определение системы и окружающей среды. Укажите, к какому типу систем можно отнести:
  - а) открытую пробирку, в которой идет реакция цинка с соляной кислотой?
  - б) воздушный шарик, надутый гелием?
  - в) стакан, в котором идет реакция между растворами  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?
  - г) плотно закрытый термос с горячей водой?
2. Назовите компоненты следующих систем и укажите, гетерогенные они или гомогенные:
  - а) разбавленный раствор соляной кислоты;
  - б) вода со льдом;
  - в) газированная вода;
  - г) апельсиновый сок с мякотью.
3. Назовите свойства, которыми описывают состояние термодинамической системы. Какие из них экстенсивные (зависят от объема системы), а какие интенсивные (не зависят от объема системы)?
4. Какое состояние вещества называют стандартным
  - а) для твердых, жидких и газообразных индивидуальных веществ;
  - б) для растворенных веществ.
5. Как выбирают стандартное состояние элемента?

**Энтальпия процесса (реакции). Стандартная энтальпия образования вещества**

#### Вопросы и задания

6. Дайте определение энтальпии процесса. Чему равны энтальпии приведенных реакций (считайте, что все реакции протекают при постоянном давлении):
  - а)  $\text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{KBr}(\text{к.}) = \text{Br}_2(\text{ж.}) + 2\text{KCl}(\text{к.}) + 86,2 \text{ кДж}$ ;
  - б)  $2\text{NaNO}_3(\text{к.}) = 2\text{NaNO}_2(\text{к.}) + \text{O}_2(\text{г.}) - 218,4 \text{ кДж}$ ;
  - в)  $\text{P}_4(\text{белый}) + 5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{к.}) + 2984 \text{ кДж}$ .
7. При определении тепловых эффектов реакций фиксируют изменение температуры калориметра.

- а) Если в результате реакции температура калориметра повысилась, экзотермической является исследуемая реакция? Укажите знак энтальпии данной реакции.
- б) Если в результате реакции температура калориметра понизилась, с выделением или с поглощением теплоты протекает данная реакция? Укажите знак энтальпии данной реакции.
8. Энтальпии каких из нижеприведенных реакций являются энтальпиями образования веществ, находящихся в правых частях уравнений?

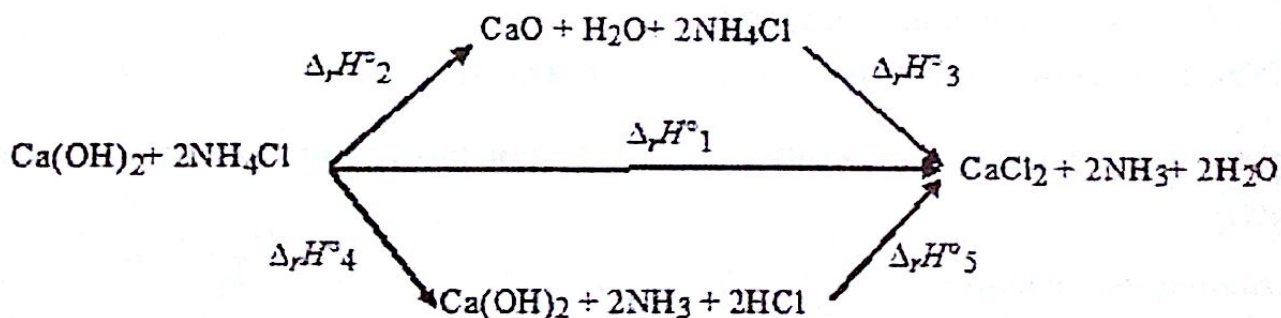


При каких условиях эти энтальпии можно считать стандартными энтальпиями образования?

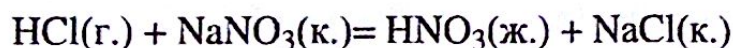
### Закон Гесса. Расчет энтальпии реакции

#### Вопросы и задания

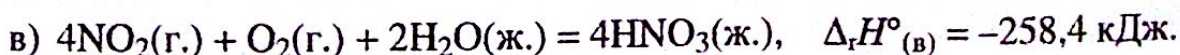
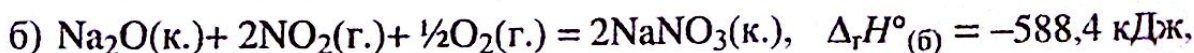
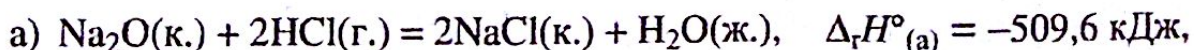
9. Приведенная ниже схема показывает три пути превращения гидроксида кальция  $\text{Ca(OH)}_2$  и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  и аммиак  $\text{NH}_3$ . Сформулируйте закон Гесса и запишите его для данной схемы превращений:



10. Вычислите стандартную энтальпию реакции

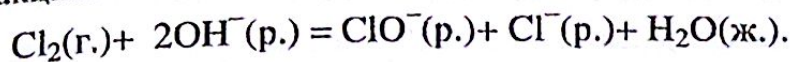


по известным стандартным энтальпиям следующих процессов:



Какое следствие из закона Гесса нужно использовать для расчета?

11. По табличным значениям стандартных энтальпий образования рассчитайте энтальпию реакции:



Термодинамическая вероятность. Энтропия вещества. Энтропия реакции

### Вопросы и задания

12. У какого из двух веществ, при условии, что количества этих веществ одинаковые, например, 1 моль, термодинамическая вероятность и энтропия больше:

- у жидкой воды или у водяного пара;
- у кристаллического  $\text{NaNO}_3$  или у кристаллического  $\text{FeS}$ ;
- у газообразного кислорода при давлении 1 атм или у газообразного кислорода при давлении 0,1 атм?

13. Предскажите знак изменения энтропии в следующих процессах:

- $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г.});$   $+$   $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$
- $\text{NH}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к.});$   $-$
- $\text{CO}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{р.});$   $-$
- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г.});$   $+$

14. Напишите реакцию, энтропия которой является стандартной энтропией образования кристаллического сульфата калия. Вычислите стандартную энтропию образования  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{к.})$ .

2 кат  $\frac{1}{2} \text{S}_{\text{чт}}(\text{р.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{к.})$   $175,56$   
 Самопроизвольные процессы и энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования вещества. Стандартная энергия Гиббса реакции

### Вопросы и задания

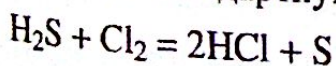
15. Критерием самопроизвольности процесса является энергия Гиббса. Как она связана с энтальпией и энтропией процесса?

16. Дайте определение стандартной энергии Гиббса образования простого и сложного вещества. Чему равна стандартная энергия Гиббса образования

- кислорода при 25 и 500°C,
- нода при 25 и 300°C,
- воды при 25 и 125°C?

17. Является ли реакция образования оксида магния самопроизвольной при стандартных условиях, если известно, что без нагревания магний с кислородом не взаимодействует.

18. Определите стандартную энергию Гиббса реакции:



при 25 и 700°C. Считайте, что при указанных температурах все участники реакции находятся в своих стандартных состояниях.

- 19) Напишите реакцию разложения карбоната кальция и определите температуру, выше которой она протекает самопроизвольно. Какой фактор, энтальпийный или энтропийный является благоприятным для протекания данной реакции?

**Энергия Гиббса вещества в состоянии, отличном от стандартного.**

**Вопросы и задания**

- 20) Напишите формулу, по которой можно вычислить энергию Гиббса образования вещества в состоянии, отличном от стандартного.

- 21) Укажите, чему равна активность

- газа, парциальное давление которого равно 0,5 атм;
- сахара в количестве 0,1 моль, растворенного в 1 л воды;
- чистого жидкого вещества при внешнем давлении 1 атм;
- чистого кристаллического вещества;
- растворителя в разбавленном растворе?

- 22) Чему равна активность аммиака:

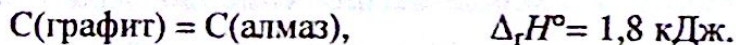
- в 0,01 М водном растворе;
- в газовой смеси, содержащей 50 об.%  $H_2$ , 30 об.%  $N_2$  и 20 об.%  $NH_3$  при давлении 1 атм?

- 23) Для реакции:  $Ba^{2+}(р.) + SO_4^{2-}(р.) = BaSO_4(к.)$  при 25°C определите:

- стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^\circ$ . Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.
- энергию Гиббса  $\Delta_r G$  при концентрациях ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в растворе равных  $2,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

**Примеры решения задач**

1. Чему равны стандартные энтальпии образования графита и алмаза при температуре 298 К и давлении 1 атм, если известна стандартная энтальпия  $\Delta_r H^\circ$  реакции:



Решение:

Наиболее устойчивой и распространенной модификацией углерода при температуре 298 К и давлении 1 атм является графит. Соответственно, стандартная энтальпия образования графита принимается равной нулю,  $\Delta_r H^\circ(C(\text{графит})) = 0$ .

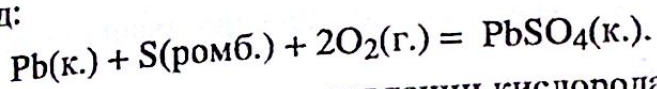


Тогда, поскольку  $\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C(алмаз)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C(графит)})$ ,  
 $\Delta_f H^\circ(\text{C(алмаз)}) = \Delta_f H^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{C(графит)}) = 1,8 \text{ кДж/моль}$ .

- Напишите уравнение реакции, энтальпия которой является энтальпией образования сульфата свинца при 298 К. Укажите значение стандартной энтальпии образования  $\text{PbSO}_4(\text{к.})$ .

*Решение:*

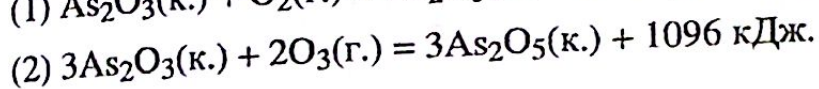
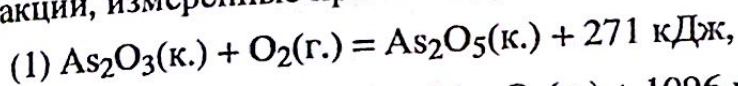
Уравнение реакции образования сульфата свинца из простых веществ при 298 К имеет вид:



Энтальпия этой реакции при давлении кислорода 1 атм (стандартное состояние кислорода) равна табличному значению стандартной энтальпии образования  $\text{PbSO}_4(\text{к.})$

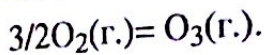
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{PbSO}_4(\text{к.})) = -920,6 \text{ кДж/моль}.$$

- Вычислите стандартную энтальпию образования озона, используя тепловые эффекты реакций, измеренные при стандартных состояниях их участников:



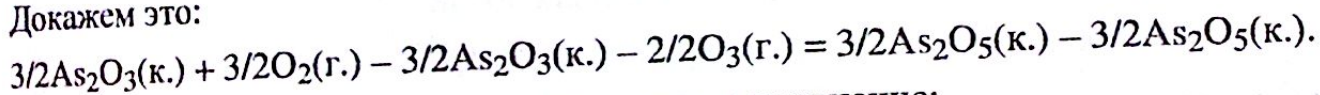
*Решение:*

Стандартной энтальпией образования озона является энтальпия реакции:

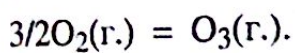


Уравнение этой реакции можно получить путем вычитания из уравнения (1), умноженного на 3/2, уравнения (2), умноженного на 1/2.

Докажем это:



Сократим подобные члены и получим нужное уравнение:



Согласно следствию из закона Гесса, энтальпия реакции образования озона из кислорода рассчитывается путем такого же комбинирования энтальпий реакций (1) и (2), т.е. значение энтальпии реакции (1) умножается на 3/2 и из него вычитается энтальпия реакции (2), умноженная на 1/2:

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2\Delta_f H^\circ_1 - 1/2\Delta_f H^\circ_2.$$

Поскольку энтальпии реакций равны их тепловым эффектам с обратным знаком

$$\Delta_f H^\circ_1 = -271 \text{ кДж}, \quad \Delta_f H^\circ_2 = -1096 \text{ кДж}.$$

$$\text{Тогда, } \Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2 \cdot (-271) - 1/2 \cdot (-1096) = 141,5 \text{ кДж}.$$

4. Рассчитайте по табличным значениям  $\Delta_f H^\circ$  стандартную энтальпию реакции.

при 25 и 700°C. Считайте, что при указанных температурах все участники реакции находятся в своих стандартных состояниях.

- 19) Напишите реакцию разложения карбоната кальция и определите температуру, выше которой она протекает самопроизвольно. Какой фактор, энтальпийный или энтропийный является благоприятным для протекания данной реакции?

**Энергия Гиббса вещества в состоянии, отличном от стандартного.**

**Вопросы и задания**

- 20) Напишите формулу, по которой можно вычислить энергию Гиббса образования вещества в состоянии, отличном от стандартного.

- 21) Укажите, чему равна активность

- а) газа, парциальное давление которого равно 0,5 атм;
- б) сахара в количестве 0,1 моль, растворенного в 1 л воды;
- в) чистого жидкого вещества при внешнем давлении 1 атм;
- г) чистого кристаллического вещества;
- д) растворителя в разбавленном растворе?

- 22) Чему равна активность аммиака:

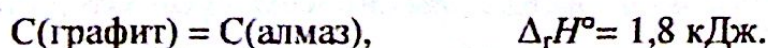
- а) в 0,01 М водном растворе;
- б) в газовой смеси, содержащей 50 об.%  $H_2$ , 30 об.%  $N_2$  и 20 об.%  $NH_3$ , при давлении 1 атм?

- 23) Для реакции:  $Ba^{2+}(р.) + SO_4^{2-}(р.) = BaSO_4(к.)$  при 25°C определите:

- а) стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^\circ$ . Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.
- б) энергию Гиббса  $\Delta_r G$  при концентрациях ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  в растворе равных  $2,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

**Примеры решения задач**

1. Чему равны стандартные энтальпии образования графита и алмаза при температуре 298 К и давлении 1 атм, если известна стандартная энтальпия  $\Delta_r H^\circ$  реакции:



*Решение:*

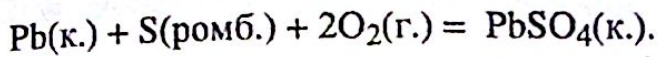
Наиболее устойчивой и распространенной модификацией углерода при температуре 298 К и давлении 1 атм является графит. Соответственно, стандартная энтальпия образования графита принимается равной нулю.  $\Delta_r H^\circ(C(\text{графит})) = 0$ .

Тогда, поскольку  $\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C(алмаз)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C(графит)})$ ,  
 $\Delta_f H^\circ(\text{C(алмаз)}) = \Delta_f H^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{C(графит)}) = 1,8 \text{ кДж/моль}$ .

- Напишите уравнение реакции, энтальпия которой является энтальпией образования сульфата свинца при 298 К. Укажите значение стандартной энтальпии образования  $\text{PbSO}_4(\text{к.})$ .

Решение:

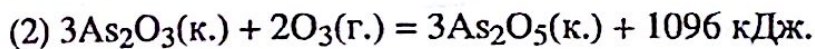
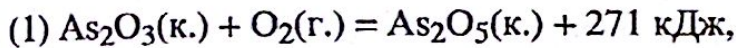
Уравнение реакции образования сульфата свинца из простых веществ при 298 К имеет вид:



Энтальпия этой реакции при давлении кислорода 1 атм (стандартное состояние кислорода) равна табличному значению стандартной энтальпии образования  $\text{PbSO}_4(\text{к.})$

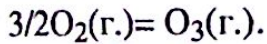
$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{PbSO}_4(\text{к.})) = -920,6 \text{ кДж/моль}.$$

- Вычислите стандартную энтальпию образования озона, используя тепловые эффекты реакций, измеренные при стандартных состояниях их участников:



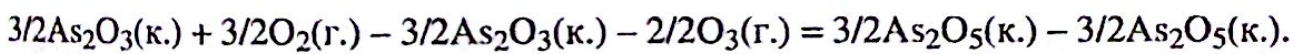
Решение:

Стандартной энтальпией образования озона является энтальпия реакции:

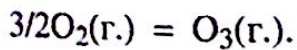


Уравнение этой реакции можно получить путем вычитания из уравнения (1), умноженного на 3/2, уравнения (2), умноженного на 1/2.

Докажем это:



Сократим подобные члены и получим нужное уравнение:



Согласно следствию из закона Гесса, энтальпия реакции образования озона из кислорода рассчитывается путем такого же комбинирования энтальпий реакций (1) и (2), т.е. значение энтальпии реакции (1) умножается на 3/2 и из него вычитается энтальпия реакции (2), умноженная на 1/2:

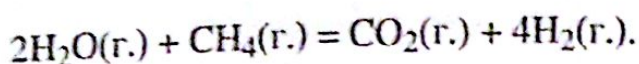
$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2\Delta_f H^\circ_1 - 1/2\Delta_f H^\circ_2.$$

Поскольку энтальпии реакций равны их тепловым эффектам с обратным знаком

$$\Delta_f H^\circ_1 = -271 \text{ кДж}, \quad \Delta_f H^\circ_2 = -1096 \text{ кДж}.$$

Тогда,  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 3/2 \cdot (-271) - 1/2 \cdot (-1096) = 141,5 \text{ кДж}$ .

4. Рассчитайте по табличным значениям  $\Delta_f H^\circ$  стандартную энтальпию реакции:



Решение:

Согласно следствию из закона Гесса энтальпию реакции можно рассчитать как разность сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{прод.}} - \sum \Delta_f H^\circ_{\text{исх.}} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г.})) + 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - [2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{г.}))].$$

Стандартная энтальпия образования  $\text{H}_2(\text{г.})$  по определению равна нулю, табличные значения  $\Delta_f H^\circ$  остальных веществ следующие:

	$\text{CO}_2(\text{г.})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	$\text{CH}_4(\text{г.})$
$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-393,5	-241,8	-74,8

Тогда

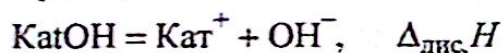
$$\Delta_r H^\circ = -393,5 - [2 \cdot (-241,8) + (-74,8)] = 164,9 \text{ кДж} > 0 \text{ (реакция эндотермическая)}$$

5. При смешивании в калориметре 0,4 л 0,2 М раствора слабого основания  $\text{KatOH}$  и 12 мл 7 М раствора  $\text{HCl}$  выделилось 4,4 кДж теплоты. Вычислите энтальпию диссоциации слабого основания.

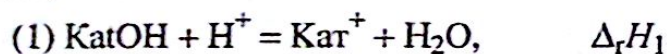
Решение:

Обозначим энтальпию диссоциации слабого основания  $\text{KatOH}$  как  $\Delta_{\text{дис.}} H$ .

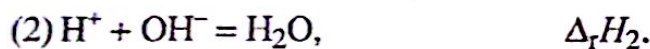
Уравнение реакции



может быть представлено как разность уравнений двух процессов: нейтрализации слабого основания сильной кислотой



и взаимодействия ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :



Тогда согласно закону Гесса энтальпия реакции диссоциации  $\Delta_{\text{дис.}} H^\circ$  рассчитывается по уравнению

$$\Delta_{\text{дис.}} H = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

Определим  $\Delta H_1$ . Поскольку реакция (1) протекала в калориметре при смешении растворов кислоты и основания, необходимо рассчитать, сколько молей основания и сколько молей кислоты было при этом взято:

$$n_{\text{осн.}} = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,08 \text{ моль},$$

$$n_{\text{кисл.}} = 7 \text{ моль/л} \cdot 0,012 \text{ л} = 0,084 \text{ моль}.$$

Кислота была в избытке, поэтому расчет теплового эффекта реакции необходимо проводить по количеству молей  $n_{\text{осн.}}$ .

Составим пропорцию:

при нейтрализации 0,08 молей основания — выделяется 4,4 кДж теплоты

при нейтрализации 1 моля основания — выделяется  $Q_1$  теплоты,

откуда

$$Q_1 = 4,4/0,08 = 55,0 \text{ кДж}, \Delta H^\circ_1 = -55,0 \text{ кДж}.$$

Энтальпию второго процесса  $\Delta_f H_2$  рассчитываем по табличным данным  $\Delta_f H^\circ$ :

$$\Delta H_2 = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O(ж.)}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+(\text{р.})) - \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-(\text{р.})) = -285,8 - 0 + 230 = -55,8 \text{ кДж}.$$

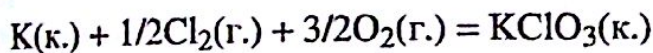
Тогда энтальпия диссоциации слабого основания КатОН равна

$$\Delta_{\text{дис.}} H = -55 + 55,8 = 0,8 \text{ кДж/моль}.$$

2. Рассчитайте стандартную энтропию образования хлората калия  $\text{KClO}_3$ .

Решение:

Запишем реакцию образования хлората калия из простых веществ в стандартных состояниях:

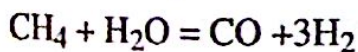


Рассчитаем стандартную энтропию этой реакции по табличным значениям стандартных энтропий веществ:

	K(к.)	Cl <sub>2</sub> (г.)	O <sub>2</sub> (г.)	KClO <sub>3</sub> (к.)
$S^\circ$ , Дж/моль·К	64,7	239,2	205	143

$$\Delta_f S^\circ(\text{KClO}_3(\text{к.})) = S^\circ(\text{KClO}_3(\text{к.})) - [S^\circ(\text{K(к.)}) + 1/2 S^\circ(\text{Cl}_2(\text{г.})) + 3/2 S^\circ(\text{O}_2(\text{г.}))] = 143 - (64,7 + 1/2 \cdot 239,2 + 3/2 \cdot 205) = -348,7 \text{ Дж/К}.$$

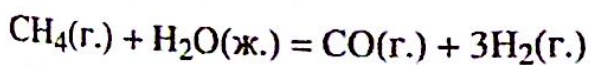
7. Пользуясь табличными термодинамическими данными, определите, является ли при стандартных состояниях всех участников самопроизвольной реакция



при 25°C? При 750°C?

Решение:

Запишем реакцию с указанием агрегатных состояний участников реакции при 25°C (298 К)



При 25°C (298 К) стандартную энергию Гиббса реакции можно рассчитать по табличным значениям стандартных энергий Гиббса образования веществ.

	CH <sub>4</sub> (г.)	H <sub>2</sub> O(ж.)	CO(г.)	H <sub>2</sub> (г.)
$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль	-50,8	-237,2	-137,1	0

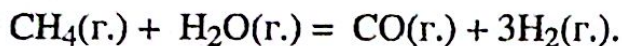
Тогда

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}))$$

$$= 150,9 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса больше нуля, поэтому при 25°C реакция не является самопроизвольной.

При 750°C (1023К) агрегатное состояние воды – газ, поэтому уравнение реакции выглядит так:



Для расчета энергии Гиббса этой реакции при 1023 К воспользуемся формулой

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ.$$

Поскольку энтальпии и энтропии реакций мало зависят от температуры, для расчета  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  воспользуемся табличными значениями  $\Delta_f H^\circ_{298}$  и  $S^\circ_{298}$  (обратите внимание, что вода при данной температуре существует в виде газа)

	CH <sub>4</sub> (г.)	H <sub>2</sub> O(г.)	CO(г.)	H <sub>2</sub> (г.)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-74,8	-241,8	-110,5	0
$S^\circ_{298}$ , Дж/К·моль	186,3	188,7	197,5	130,5

Получим

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) =$$

$$= -110,5 + 74,8 + 241,8 = 206,1 \text{ кДж,}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ(\text{CO}(\text{г.})) + 3S^\circ(\text{H}_2(\text{г.})) - S^\circ(\text{CH}_4(\text{г.})) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г.})) =$$

$$= 197,5 + 3 \cdot 130,5 - 186,3 - 188,7 = 214 \text{ Дж/К,}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1023} = 206100 - 1023 \cdot 214 = -12822 \text{ Дж} = -12,822 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса меньше нуля, поэтому при 750°C реакция является самопроизвольной.

8. Определите температуру, выше которой, при стандартных состояниях участников, реакция разложения нитрата свинца



протекает самопроизвольно.

*Решение:*

Реакция протекает самопроизвольно, если  $\Delta_r G^\circ < 0$ , или  $\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$ .

Для расчета  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  используем табличные данные:

	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к.)	PbO(к.)	NO <sub>2</sub> (г.)	O <sub>2</sub> (г.)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-451,8	-219,3	33,4	0
$S^\circ_{298}$ , Дж/К·моль	217,9	66,1	240,2	205,0

Тогда

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-219,3) + 4 \cdot 33,4 + 0 - 2 \cdot (451,8) = 597 \text{ кДж},$$

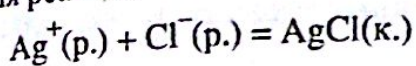
$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 66,1 + 4 \cdot 240,2 + 205,0 - 2 \cdot 217,9 = 862,2 \text{ Дж/К}.$$

Подставим эти значения в неравенство  $\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$ :

$$597000 - T \cdot 862,2 < 0 \Rightarrow T > 597000/862,2 = 692,4 \text{ К (419,4}^\circ\text{C)}.$$

При стандартных состояниях участников реакция разложения нитрата свинца будет самопроизвольной выше  $419,4^\circ\text{C}$  (в действительности карбонат свинца разлагается выше  $250^\circ\text{C}$ ).

Для реакции



при  $25^\circ\text{C}$  определите:

а) стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^\circ$ ;

б) энергию Гиббса  $\Delta_r G$  при концентрациях ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе, равных  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

Решение:

а) Рассчитаем стандартную энергию Гиббса реакции, используя табличные значения энергий Гиббса образования участников реакции:

	$\text{AgCl}(\text{к.})$	$\text{Ag}^+(\text{p.})$	$\text{Cl}^-(\text{p.})$
$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль	-109,8	77,1	-131,3

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}(\text{к.})) - \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+(\text{p.})) - \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-(\text{p.})) = -109,8 - (77,1 - 131,3) = -55,6 \text{ кДж}.$$

Стандартная энергия Гиббса отрицательная, следовательно, при стандартных состояниях всех участников, т.е. при концентрациях ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе 1 моль/л, реакция является самопроизвольной.

б) Сначала определим энергии Гиббса образования ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  при концентрациях  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Поскольку в разбавленных растворах активность иона можно принять равной его концентрации

$$\Delta_f G(\text{Ag}^+(\text{p.})) = \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+(\text{p.})) + RT \ln a(\text{Ag}^+(\text{p.})) = 77100 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-5}) = 48576 \text{ Дж} = 48,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G(\text{Cl}^-(\text{p.})) = \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-(\text{p.})) + RT \ln a(\text{Cl}^-(\text{p.})) = -131300 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-5}) = -159824 \text{ Дж} = -159,8 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитаем энергию Гиббса реакции при заданных концентрациях ионов:

$$\Delta_r G = \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}(\text{к.})) - \Delta_f G(\text{Ag}^+(\text{p.})) - \Delta_f G(\text{Cl}^-(\text{p.})) = -109,8 - (48,6 - 159,8) = 1,4 \text{ кДж} > 0.$$

Энергия Гиббса положительная, поэтому при концентрациях ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе, равных  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, реакция  $\text{Ag}^+(\text{p.}) + \text{Cl}^-(\text{p.}) = \text{AgCl}(\text{к.})$  самопроизвольно протекать не может.

### ЗАДАЧИ

- 1. Стандартная энтальпия реакции  $\text{I}_2(\text{к.}) = \text{I}_2(\text{г.})$  равна 62,4 кДж/моль. Укажите стандартные энтальпии образования кристаллического и газообразного иода при температуре 298 К и давлении 1 атм.
- 2. Напишите уравнения реакций, энтальпии которых при 298 К являются стандартными энтальпиями образования перечисленных веществ, и укажите значения этих энтальпий
  - а) для нитрата калия,
  - б) для фосфата кальция,
  - в) для этанола.

- 3. Определите количество теплоты, необходимое для разложения 45 г карбоната кальция, если энтальпия реакции:

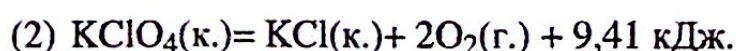
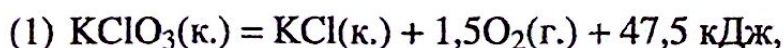


равна +178,2 кДж.

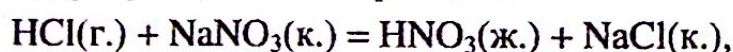
- 4. Энтальпия сгорания 1 моля ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  с образованием углекислого газа и газообразной воды равна -1254,8 кДж/моль. Рассчитайте, какое количество теплоты выделилось, если при сгорании ацетилена образовалось 3,36 л  $\text{CO}_2$  (н.у.).
- 5. По табличным термодинамическим данным рассчитайте энтальпию реакции восстановления железа оксидом углерода(II) из оксида железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 6. Вычислите стандартную энтальпию реакции



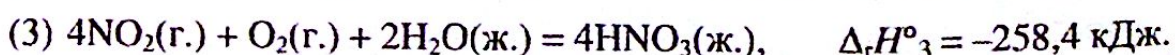
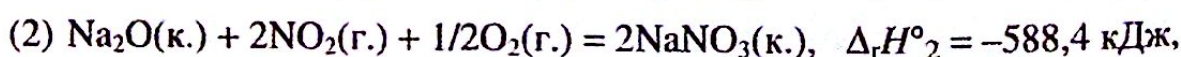
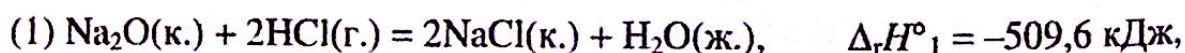
используя тепловые эффекты следующих реакций, измеренные при стандартных состояниях участников при 298 К:



- 7. Вычислите стандартную энтальпию реакции:

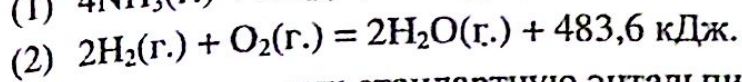
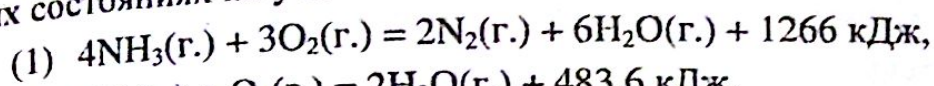


используя энтальпии следующих реакций:





8. Известны тепловые эффекты следующих реакций, измеренные при стандартных состояниях их участников:

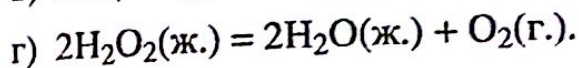
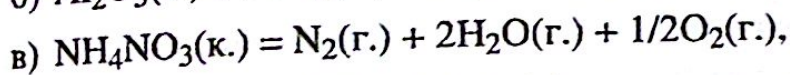
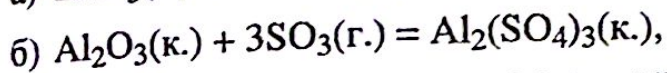
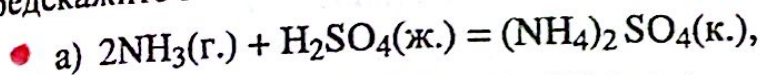


Рассчитайте из этих данных стандартную энтальпию образования аммиака.

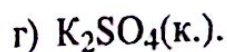
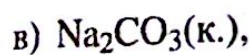
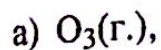
9. При смешивании в калориметре 0,25 л 0,15 М раствора одноосновной слабой кислоты и 7 мл 6 М раствора КОН выделилось 2,09 кДж теплоты. Вычислите энтальпию диссоциации одноосновной слабой кислоты, если известно, что энтальпия нейтрализации сильной кислоты сильным основанием равна  $-55,8 \text{ кДж/моль}$ .

10. При взаимодействии 150 мл 0,2 М раствора плавиковой кислоты HF с 25 мл 1 М раствора гидроксида натрия NaOH выделилось 1718 Дж теплоты. Рассчитайте энтальпию реакции нейтрализации HF.

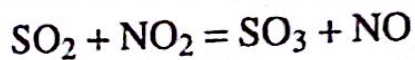
11. Предскажите знак и затем вычислите изменение энтропии в реакциях:



12. Рассчитайте для следующих веществ энтропию образования при 298 К:



13. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции



а) при  $25^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях всех участников;

б) при  $50^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях всех участников.

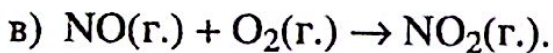
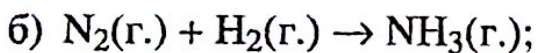
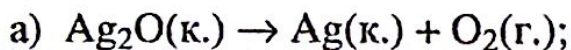
14. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса процесса окисления аммиака до оксида азота(II) и воды

а) при  $25^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях всех участников.

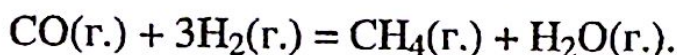
б) при  $450^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях всех участников?

15. Пользуясь табличными термодинамическими данными, определите, является ли при  $25^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях участников процесс разложения пероксида водорода на воду и кислород самопроизвольным.

16. Считая, что все участники реакции находятся в стандартных состояниях, определите температуру, выше или ниже которой, возможно самопроизвольное протекание процессов:



17. Может ли при стандартных состояниях всех участников и температуре  $700^\circ\text{C}$  самопроизвольно протекать реакция



Может ли измениться направление протекания этой реакции при изменении температуры? Если да, определите эту температуру.

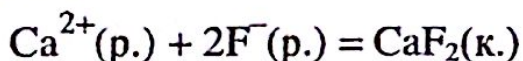
18. Может ли самопроизвольно происходить восстановление вольфрама водородом из оксида вольфрама(VI) при  $300^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях участников? Если нет, рассчитайте, при какой температуре этот процесс станет самопроизвольным?

19. Может ли гидроксид магния самопроизвольно разлагаться на оксид и воду

а) при температуре  $200^\circ\text{C}$  и стандартных состояниях всех участников реакции?

б) при температуре  $200^\circ\text{C}$  и парциальном давлении паров воды  $0,07 \text{ атм}$ ?

20. Для реакции:



при температуре  $298 \text{ К}$  определите

а) стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^\circ$ . Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

б) энергию Гиббса  $\Delta_r G$  при концентрациях ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{F}^{-}$  равных  $2,0 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  соответственно. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

### Тема 3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ.

#### Вопросы и задания

Нарисуйте график изменения концентраций реагентов А и В от времени для гипотетической реакции:  $A + 2B = C$ . С помощью этого графика покажите, как определяется скорость реакции.

Дайте определение скорости гомогенной и гетерогенной реакций. Какова размерность скорости гомогенной реакции? Гетерогенной реакции?

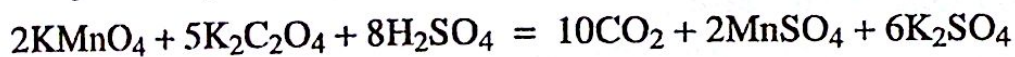
Одинаково или различно время растворения 10 г цинка в избытке соляной кислоты,

- если цинк взят в виде кусочка?
- если цинк взят в виде порошка?

Одинакова или различна скорость реакции цинка с избытком соляной кислоты

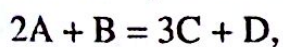
- если цинк взят в виде кусочка?
- если цинк взят в виде порошка?

Скорость образования  $CO_2$  по реакции:



при определенных условиях (концентрациях реагентов, температуре) равна 0,0010 моль/л·с. Чему при этом равна скорость расщедования  $KMnO_4$ ? Скорость образования  $K_2SO_4$ ?

Определите порядок реакции по веществам А и В и запишите кинетическое уравнение для реакции



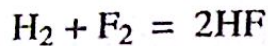
если известно, что при увеличении концентрации вещества А в 2 раза и неизменной концентрации вещества В скорость реакции возрастает в 4 раза. А при увеличении концентрации вещества В в 3 раза и неизменной концентрации вещества А скорость реакции не изменяется. Почему важно условие о неизменности концентрации одного из веществ?

7. Вычислите константу скорости реакции из задания 6, если при концентрациях веществ А и В равных 0,1 моль/л скорость реакции равна 0,001 моль/л·мин. Укажите размерность константы скорости.

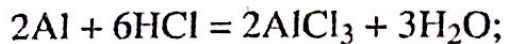
8. Какая реакция называется элементарной? Сложной?

9. Можно ли без экспериментальных исследований сказать, является ли реакция элементарной или сложной, если известно

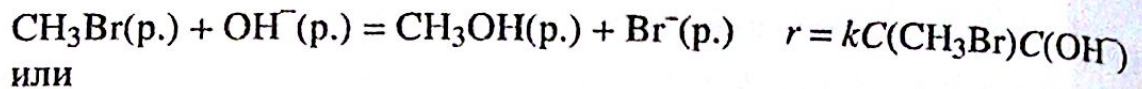
а) уравнение реакции, например,



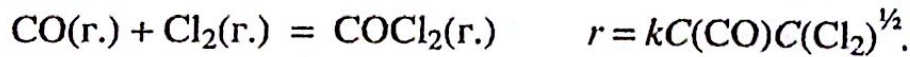
или



б) кинетическое уравнение, например,



или

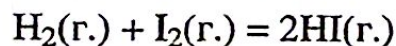


**Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса**

### *Вопросы и задания*

10. Запишите уравнение Аррениуса. Используя кривые распределения молекул по энергиям (кривые Больцмана) при двух температурах, объясните, почему скорость реакции увеличивается с повышением температуры.
11. Запишите уравнение Аррениуса в логарифмическом виде и покажите, что зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры является линейной.

12. Энергия активации реакции



равна 165,5 кДж/моль. Вычислите

- а) долю активных молекул при 250 и 500°C.
- б) во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры с 250 до 500°C?
13. Нарисуйте энергетический профиль
- а) экзотермической реакции;
- б) эндотермической реакции.

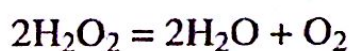
Обозначьте на рисунках энергии активации и энтальпии реакций.

14. Рассчитайте, во сколько раз изменятся скорости реакций с энергиями активации 50 и 100 кДж/моль при повышении температуры с 20 до 40°C. Для какой реакции скорость сильнее зависит от температуры — с меньшей или большей энергией активации?

**Влияние катализатора на скорость реакции**

### *Вопросы и задания*

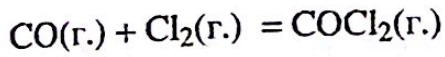
15. Используя энергетический профиль реакции, объясните, почему в присутствии катализатора скорость реакции увеличивается.
16. Реакция:



катализируется дихроматом калия, при этом энергия активации снижается с 71 кДж/моль до 55 кДж/моль. Вычислите, во сколько раз в присутствии катализатора возрастает скорость реакции, если предэкспоненциальный множитель реакции считать неизменным.

### Примеры решения задач

При изучении реакции



было обнаружено, что увеличение концентрации хлора в 1,6 раза при постоянной концентрации CO приводит к возрастанию скорости реакции в 2,02 раза.

а) Определите порядок реакции по хлору.

б) Вычислите во сколько раз изменится скорость реакции, если концентрация  $\text{Cl}_2$  уменьшится в 1,4 раза?

*Решение*

а) Запишем кинетическое уравнение реакции:

$$r = k \cdot C_{\text{CO}}^{\alpha} \cdot C_{\text{Cl}_2}^{\beta}$$

Для того чтобы определить порядок реакции по хлору, найдем отношение скоростей реакций ( $r_2$  и  $r_1$ ) при двух разных концентрациях  $\text{Cl}_2$ :  $C_2(\text{Cl}_2)$  и  $C_1(\text{Cl}_2)$  ( $C_2(\text{Cl}_2) > C_1(\text{Cl}_2)$ ). При этом в числителе и знаменателе сократятся одинаковые значения константы скорости  $k$  и концентраций CO ( $C_2(\text{CO}) = C_1(\text{CO})$ ), получим:

$$\frac{r_2}{r_1} = \left( \frac{C_2(\text{Cl}_2)}{C_1(\text{Cl}_2)} \right)^{\beta}$$

Прологарифмируем уравнение:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \beta \ln \left( \frac{C_2(\text{Cl}_2)}{C_1(\text{Cl}_2)} \right)$$

и выразим из него величину  $\beta$ :

$$\beta = \ln[(r_2/r_1)] / \ln[(C_2(\text{Cl}_2)/C_1(\text{Cl}_2))].$$

Так как при увеличении концентрации хлора в 1,6 раза скорость реакции увеличивается в 2,02 раза, то

$$\beta = \ln(2,02) / \ln(1,6) = 1,5.$$

б) Учитывая, что порядок реакции по хлору равен 1,5, рассчитаем, во сколько раз изменится скорость реакции при уменьшении концентрации хлора в 1,4 раза (обозначим эту скорость  $r_3$ ):

$$(r_1/r_3) = (1/(1/1,4))^{1,5} = 1,66.$$

Скорость реакции уменьшится в 1,66 раза.

2. Для некоторой реакции получены следующие значения скорости в зависимости от концентрации одного из реагентов реакции:

$C$ , ммоль/л	47,62	45,45	43,48	41,67
$r$ , ммоль/л·мин	0,114	0,103	0,095	0,087

Графическим методом определите порядок реакции по этому реагенту.

Решение:

Запишем кинетическое уравнение реакции, связывающее ее скорость  $r$  с концентрацией  $C$  реагента,

$$r = kC^\alpha.$$

Логарифмируя его, получим:

$$\ln r = \ln k + \alpha \cdot \ln C.$$

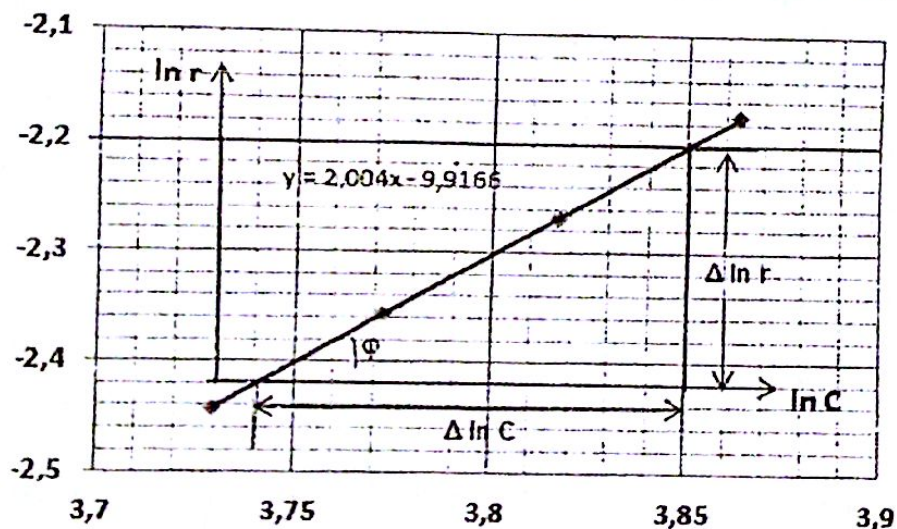
Поскольку  $k$  и соответственно  $\ln k$  не зависят от концентраций реагирующих веществ, полученное уравнение является уравнением прямой,

$$y = \alpha x + B,$$

где  $y = \ln r$ ,  $B = \ln k$ , а  $\alpha$  – угловой коэффициент этой прямой, равный порядку реакции по реагенту.

Построим график по следующим точкам:

$\ln C$ ,	3,863	3,817	3,772	3,730
$\ln r$	-2,175	-2,268	-2,357	-2,442

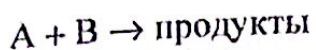


Рассчитаем угловой коэффициент наклона полученной прямой

$$\frac{\Delta \ln r}{\Delta \ln C} = \frac{(-2,2 - (-2,42))}{3,85 - 3,74} = \frac{0,22}{0,11} = 2.$$

Порядок реакции по одному из реагентов равен 2.

3. По приведенным данным зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ для гипотетической реакции:



определите порядки реакции по реагентам А и В, общий порядок реакции, константу скорости и вид кинетического уравнения.

№ опыта	1	2	3	4	5
$c_A$ , моль/л	0,10	0,20	0,30	0,30	0,30
$c_B$ , моль/л	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
$r$ , моль/л·с	0,20	0,40	0,60	2,40	5,40

Решение:

Для определения порядка реакции по реагенту А сравним результаты 1 и 2 опытов. В этих опытах концентрация В одинаковая, поэтому изменение скорости реакции происходит только из-за изменения концентрации реагента А. Возрастание концентрации реагента А в два раза приводит к увеличению скорости реакции также в два раза, следовательно, порядок реакции по реагенту А равен 1.

Для определения порядка реакции по реагенту В сравним результаты 4 и 5 опытов. Концентрация реагента А в этих опытах одинаковая, то есть скорость реакции изменяется только из-за изменения концентрации реагента В. Возрастание концентрации реагента В в 1,5 раза приводит к увеличению скорости реакции в

$$\frac{r_5}{r_4} = \frac{5,40}{2,40} = 2,25 \text{ раза.}$$

Обозначим порядок реакции по В через  $\beta$ , тогда

$$\frac{r_5}{r_4} = \frac{k \cdot 0,3 \cdot 0,3^\beta}{k \cdot 0,3 \cdot 0,2^\beta} = \left(\frac{0,3}{0,2}\right)^\beta = 1,5^\beta = 2,25.$$

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\beta \ln 1,5 = \ln 2,25$$

и получим из него величину  $\beta$ :

$$\beta = \ln(2,25) / \ln(1,5) = 2.$$

Порядок реакции по реагенту В равен 2.

Кинетическое уравнение реакции имеет вид  $r = k \cdot c_A \cdot c_B^2$ .

Суммарный порядок реакции  $n = 1 + 2 = 3$ .

Для определения константы скорости реакции подставим в кинетическое уравнение значения концентраций реагентов и значение скорости из любого опыта, например, первого.

Получим:

$$k = \frac{0,20 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}}{0,10 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 0,10^2 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)^2} = 200 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}.$$

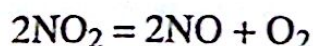
4. Чему равна доля молекул, имеющих энергию 123 кДж/моль и более, в газовой смеси, температура которой 300°C?

Решение:

Согласно распределению Больцмана, при тепловом равновесии доля молекул с энергией, равной или превышающей определенную энергию  $E_a$  равна  $e^{-E_a/RT}$  (см. рис. 3.4 на с. 54 учебника). В данном случае доля активных молекул равна  $e^{-(123000/8,314 \cdot (300+273))} = 6,12 \cdot 10^{-12}$ .

Иначе говоря, энергией, равной или большей 123 кДж/моль, в газовой смеси при 300°C обладает примерно  $6 \cdot 10^{-10}$  % от общего числа молекул газа.

5. Для протекающей в газовой фазе реакции



получены следующие кинетические данные:

$k$ , л/(моль·с)	7,8	10,0	14,0	18,0	24,0
$t$ , °C	400	410	420	430	440

Определите энергию активации реакции

- алгебраическим методом, используя данные второго и пятого опыта;
- графическим методом с использованием всех данных.

Рассчитайте предэкспоненциальный множитель  $A$  реакции.

Решение:

а) Для алгебраического определения энергии активации используем формулу

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

в которую подставим значения температур в Кельвинах и константы скорости второго и пятого опытов:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 683 \cdot 713}{713 - 683} \ln \frac{24}{10} = 118200 \text{ Дж/моль} = 118,2 \text{ кДж/моль}.$$

б) Для определения энергии активации графическим методом используем логарифмическую форму уравнения Аррениуса:

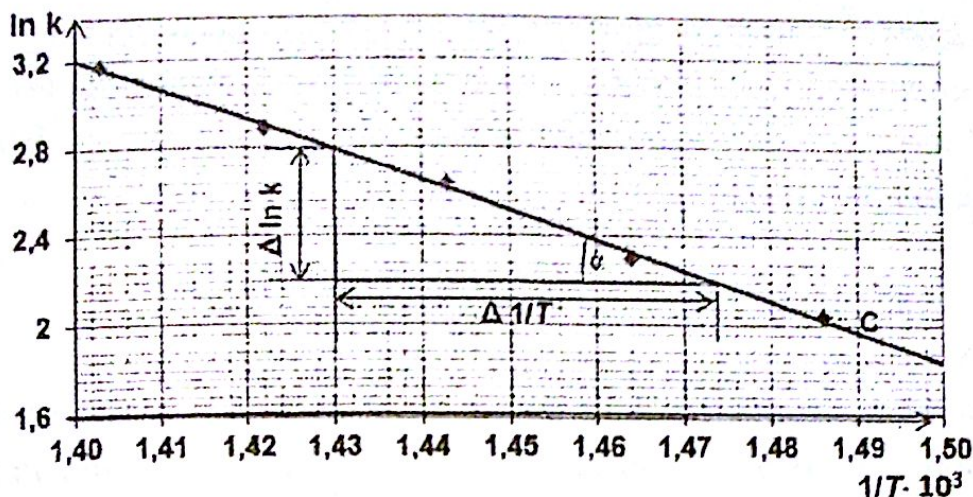
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

В координатах  $\ln k - 1/T$  это уравнение является уравнением прямой, угловой коэффициент которой равен  $-E_a/R$ .

Построим прямую по следующим точкам:

$\ln k$	2,05	2,30	2,64	2,89	3,18
$1/T$	$1,486 \cdot 10^{-3}$	$1,464 \cdot 10^{-3}$	$1,443 \cdot 10^{-3}$	$1,422 \cdot 10^{-3}$	$1,403 \cdot 10^{-3}$





Рассчитаем угловой коэффициент как отношение катета  $\Delta \ln k$  к катету  $\Delta 1/T$  в выбранном треугольнике:

$$\frac{\Delta \ln k}{\Delta 1/T} = \frac{(2,8 - 2,2)}{(1,43 - 1,474) \cdot 10^{-3}} = -13,64 \cdot 10^3.$$

Поскольку полученное значение равно  $-E_a/R$ ,

$$E_a = -(-13,64 \cdot 10^3 \cdot 8,314) = 113402 \text{ Дж/моль} = 113,4 \text{ кДж/моль}.$$

Предэкспоненциальный множитель реакции рассчитаем по одной из точек графика, например, точки с координатами:  $\ln k = 2,8$ ,  $1/T = 1,43 \cdot 10^{-3}$

$$\ln A = \ln k + (E_a/R) \cdot (1/T) = 2,8 + (13,64 \cdot 10^3 \cdot 1,43 \cdot 10^{-3}) = 22,31; \quad A = 5 \cdot 10^9$$

6. Энергия активации разложения иодоводорода HI равна 165 кДж/моль. В присутствии некоторого катализатора она снижается до 120 кДж/моль. Во сколько раз при этом увеличивается скорость реакции при 200°C, если предэкспоненциальный множитель останется неизменным?

Решение:

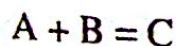
Обозначим энергию активации реакции без катализатора через  $E_a^{исх}$ , а энергию активации реакции в присутствии катализатора через  $E_a^{кат}$ .

Тогда в присутствии катализатора скорость реакции возрастает в

$$\frac{e^{-\frac{E_a^{кат}}{RT}}}{e^{-\frac{E_a^{исх}}{RT}}} = e^{\frac{(E_a^{кат} - E_a^{исх})}{RT}} = e^{\frac{(120000 - 165000)}{8,31 \cdot 473}} = 9,4 \cdot 10^4 \text{ раза.}$$

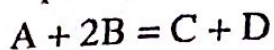
## ЗАДАЧИ

1. При изучении кинетики реакции



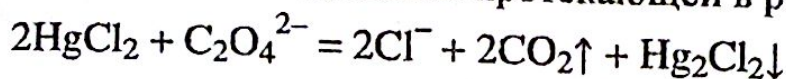
было обнаружено, что увеличение концентрации вещества А в 1,4 раза при постоянной концентрации вещества В приводит к возрастанию скорости реакции в 2 раза. Определите порядок реакции по веществу А. Во сколько раз изменится скорость реакции при уменьшении концентрации вещества А в 2 раза?

2. Скорость реакции



при повышении концентрации вещества А в 2 раза и неизменной концентрации вещества В увеличивается в 1,5 раза, а при повышении концентрации вещества В в два раза при неизменной концентрации вещества А, увеличивается в 2 раза. Определите порядок реакции по каждому из реагентов и общий порядок реакции.

3. При кинетическом исследовании протекающей в растворе реакции

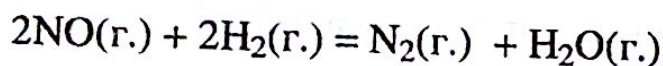


были получены следующие данные:

Концентрации реагентов, моль/л		$r$ , моль/л·с
$\text{HgCl}_2$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
0,010	0,020	$3,12 \cdot 10^{-8}$
0,035	0,020	$1,09 \cdot 10^{-7}$
0,020	0,030	$1,40 \cdot 10^{-7}$

Определите порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости. Запишите кинетическое уравнение реакции. Рассчитайте скорость этой реакции при концентрациях дихлорида ртути  $\text{HgCl}_2$  и оксалат-ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  равных 0,015 моль/л каждая.

4. Для реакции



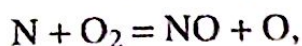
при некоторой температуре получены следующие экспериментальные данные:

Концентрации реагентов, моль/л		$r$ , моль/л·с
$\text{NO}$	$\text{H}_2$	
0,10	0,10	$1,23 \cdot 10^{-3}$
0,10	0,20	$2,46 \cdot 10^{-3}$
0,30	0,10	$4,92 \cdot 10^{-3}$

Определите порядок реакции по каждому реагенту, общий порядок реакции, константу скорости и запишите кинетическое уравнение.

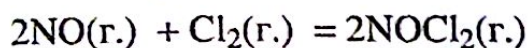
5. Чему равна доля молекул, имеющих энергию 150 кДж/моль и более, в газовой смеси, температура которой 500°C?

6. Константы скорости протекающей в газовой фазе реакции:



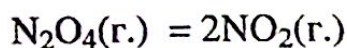
при 637 и 313°C равны соответственно  $1,77 \cdot 10^8$  и  $1,63 \cdot 10^7$  л/(моль·с). Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции. Укажите порядок данной реакции.

7. Энергия активации реакции:



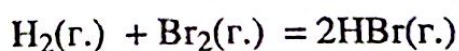
равна 15,5 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры с 30 до 100°C?

8. Во сколько раз изменится скорость реакции:



при повышении температуры от 30 до 50°C, если энергия активации реакции равна 54,4 кДж/моль?

9. Энергия активации реакции:



равна 170 кДж/моль. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры от 230 до 250°C?

10. Константа скорости реакции пиролиза (термического разложения) метана зависит от температуры следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	735	800	976	1008	1061	1113
$k, \text{с}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$

Определите энергию активации реакции

а) алгебраическим методом, используя данные второго и четвертого опытов;

б) графическим методом с использованием всех данных.

Рассчитайте предэкспоненциальный множитель  $A$  этой реакции.

11. В присутствии катализатора энергия активации некоторой реакции снижается на 30 кДж. Во сколько раз при этом возрастает скорость реакции при 100°C?

12. Энергия активации гидролиза сахарозы без катализатора равна 110 кДж/моль. Фермент инвертаза увеличивает скорость этой реакции в человеческом организме в  $6,5 \cdot 10^{11}$  раз. Вычислите энергию активации реакции в присутствии фермента, считая, что предэкспоненциальный множитель при этом не изменяется.

## Тема 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### Состояние химического равновесия

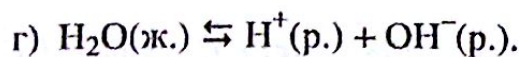
#### Вопросы и задания

- Какие реакции называются обратимыми?
- Можно ли утверждать, что когда обратимая реакция достигает состояния равновесия
  - ее скорость равна нулю?
  - скорости составляющих ее прямой и обратной реакций равны нулю?
- Сформулируйте условия химического равновесия.
- Какие из перечисленных ниже систем находятся в состоянии химического равновесия:
  - закрытая бутылка с газированной водой;
  - железный гвоздь, лежащий в стакане с водой при комнатной температуре;
  - колба с водой, на дне которой длительное время находится соль  $BaSO_4$ ;
  - герметичный реактор, нагретый до  $800^\circ C$ , в котором находится  $CaCO_3$ ;
  - реактор, в котором при комнатной температуре и в присутствии железа находится смесь газов  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$ ;
  - реактор, в котором при температуре  $450^\circ C$  и в присутствии железа находится смесь газов  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$ .

### Константа равновесия

#### Вопросы и задания

- Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия.
  - Как записывается выражение для константы равновесия?
  - Из каких термодинамических данных можно рассчитать константу равновесия?
  - Из каких кинетических данных можно рассчитать константу равновесия? Всегда ли это можно сделать?
- Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций:
  - $2SO_2(г.) + O_2(г.) \rightleftharpoons 2SO_3(г.)$ ,
  - $2Hg(ж.) + Cl_2(г.) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(к.)$ ,
  - $HCOOH(р.) \rightleftharpoons H^+(р.) + HCOO^-(р.)$ ,

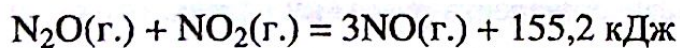


7. Почему парциальные давления газов при записи констант равновесия выражают в атмосферах, а не в единицах системы СИ — паскалях?
8. Для некоторой реакции константа равновесия равна  $K_1$ , чему равна константа равновесия обратной ей реакции?

### Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

#### Вопросы и задания

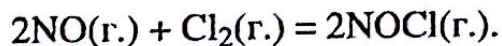
9. Что подразумевают под смещением химического равновесия? Какие внешние воздействия смещают равновесие? Сформулируйте принцип Ле Шателье.
10. В каком направлении сместится равновесие протекающей в закрытом сосуде реакции



- а) при добавлении  $\text{N}_2\text{O}$ ,
- б) при уменьшении общего давления в системе,
- в) при понижении температуры реакционной смеси?

Изменится ли при перечисленных воздействиях константа равновесия?

11. В реакторе протекает экзотермическая реакция



Как изменятся парциальные давления газов в равновесной смеси:

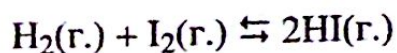
- а) при увеличении температуры,
- б) при уменьшении давления,
- в) при введении катализатора?

Изменится ли при перечисленных воздействиях константа равновесия? Скорости прямой и обратной реакций?

### Расчет констант равновесия

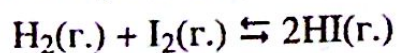
#### Вопросы и задания

12. По термодинамическим данным вычислите константы равновесия реакции



при 298 и 600 К. В какую сторону смещается равновесие реакции при увеличении температуры?

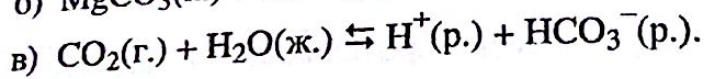
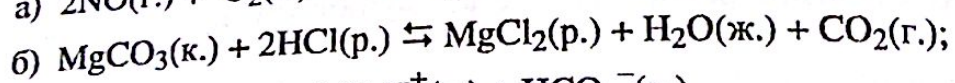
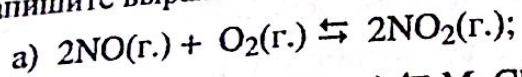
13. Для элементарной обратимой реакции



константы скорости прямой реакции при 298 и 600 К равны  $1,6 \cdot 10^{-18}$  и  $6,2 \cdot 10^{-4}$  соответственно. А константы скорости обратной реакции при этих же температурах –  $2,3 \cdot 10^{-21}$  и  $6,5 \cdot 10^{-6}$ . Рассчитайте из этих данных константы равновесия реакции при 298 и 600 К и сравните полученные значения с рассчитанными по термодинамическим данным в задании 12.

### Примеры решения задач

1. Запишите выражения для констант равновесия следующих реакций:

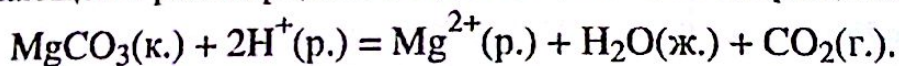


*Решение:*

Поскольку активности газообразных веществ равны их парциальным давлениям в атм, выражение для константы равновесия реакции (а) имеет вид:

$$K_a = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2}.$$

В константу равновесия входят концентрации (активности) только тех частиц, которые непосредственно участвуют в реакции. Поэтому для реакции (б), протекающей в растворе, необходимо составить сокращенное ионное уравнение:



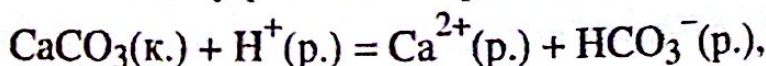
Тогда

$$K_b = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{Mg}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}^2}.$$

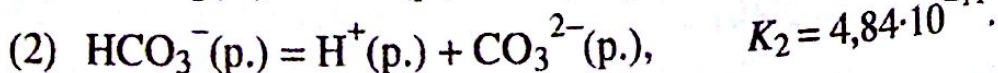
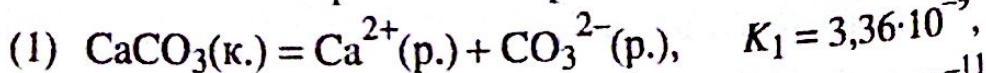
При записи константы равновесия реакции (в) учитываем, что активность воды, являющейся растворителем, равна 1:

$$K_v = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{p_{\text{CO}_2}}.$$

2. Вычислите константу равновесия реакции:

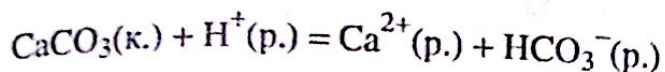


если известны константы равновесия реакций:



*Решение:*

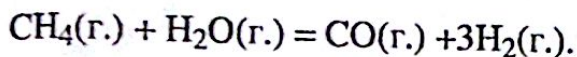
Поскольку уравнение реакции



может быть получено путем вычитания из уравнения реакции (1) уравнения реакции (2). то константа равновесия реакции рассчитывается делением константы равновесия первой реакции на константу равновесия второй реакции:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 3,36 \cdot 10^{-9} / 4,84 \cdot 10^{-11} = 69,4.$$

3. По термодинамическим данным рассчитайте при 750°C константу равновесия реакции



Решение:

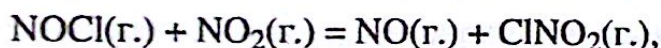
Из формулы  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$  получим

$$\ln K = -\Delta_r G^\circ / RT.$$

Стандартная энергия Гиббса этой реакции рассчитана в примере 7 (тема 2) и равна -12822 Дж, тогда

$$\ln K = -(-12822 / 8,314 \cdot 1023) = 1,5, \quad K = e^{1,5} = 4,5.$$

4. Вычислите при 600 К константу равновесия элементарной реакции



если для прямой реакции энергия активации  $E_{a(\text{пр.})}$  равна 52,15 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель  $A_{\text{пр.}}$  равен  $3,97 \cdot 10^{-12}$ ; для обратной реакции энергия активации  $E_{a(\text{обр.})}$  и предэкспоненциальный множитель  $A_{\text{обр.}}$  равны 28,75 кДж/моль и  $2,3 \cdot 10^{-12}$  соответственно.

Решение:

Для элементарной реакции константа равновесия  $K$  равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}}.$$

Вычислим константы скоростей прямой и обратной реакций по уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{пр.}} = A_{\text{пр.}} \cdot e^{-E_{a(\text{пр.})} / RT} = 3,97 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-52150 / 8,314 \cdot 600} = 1,14 \cdot 10^{-16},$$

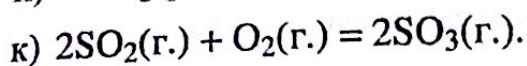
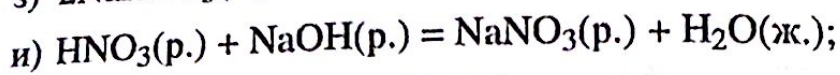
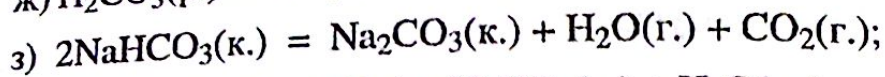
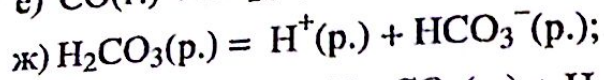
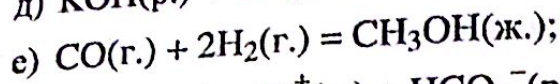
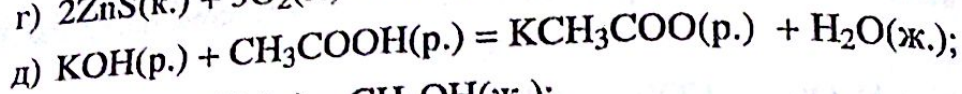
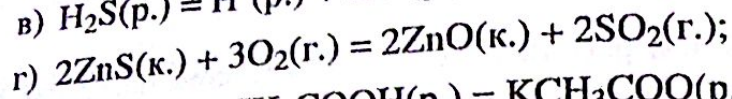
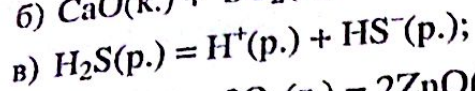
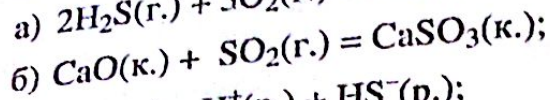
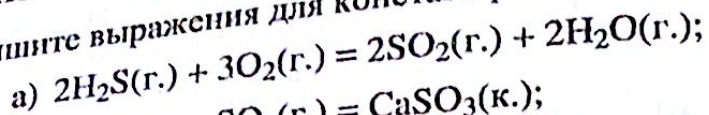
$$k_{\text{обр.}} = A_{\text{обр.}} \cdot e^{-E_{a(\text{обр.})} / RT} = 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-28750 / 8,314 \cdot 600} = 7,22 \cdot 10^{-15}.$$

Тогда константа равновесия  $K$

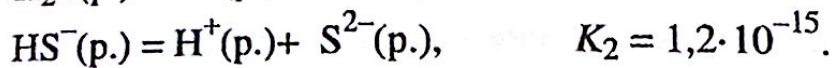
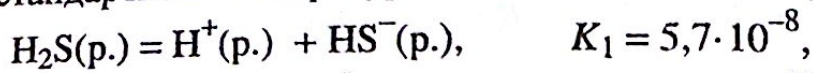
$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{1,14 \cdot 10^{-16}}{7,22 \cdot 10^{-15}} = 0,0158.$$

### ЗАДАЧИ

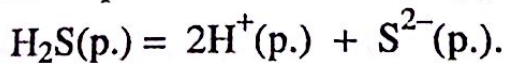
1. Напишите выражения для констант равновесия следующих реакций:



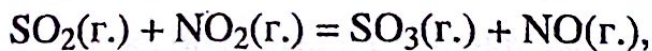
2. При стандартной температуре известны константы равновесия реакций



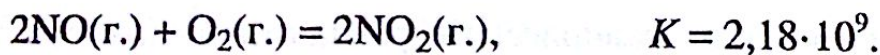
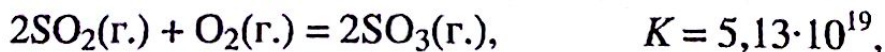
Рассчитайте при этой же температуре константу равновесия реакции



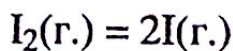
3. Рассчитайте константу равновесия реакции при 350 К



если при этой температуре известны константы равновесия реакций:

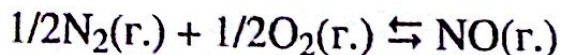


4. Константа равновесия реакции



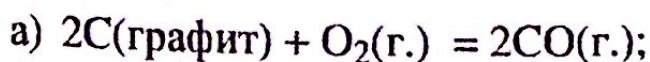
при 730°C равна  $3,8 \cdot 10^{-3}$ . Рассчитайте при той же температуре константу равновесия и стандартную энергию Гиббса обратной реакции  $2\text{I}(\text{г.}) = \text{I}_2(\text{г.})$ .

5. Для реакции

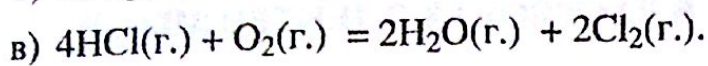
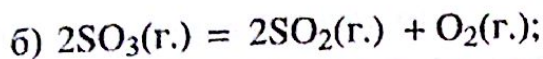


при 25°C стандартная энтальпия  $\Delta_r H^\circ$  и стандартная энтропия  $\Delta_r S^\circ$  равны 90,2 кДж/моль и 12,4 Дж/моль·К соответственно. Вычислите константы равновесия реакции при температуре 25 и 500°C. В каком направлении смещается равновесие реакции при повышении температуры?

6. Рассчитайте при 550 и 400 К константы равновесия следующих реакций:

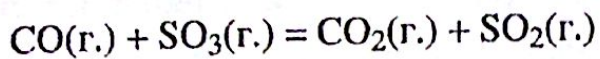






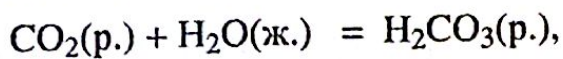
В каком направлении смещается равновесие каждой из реакций при понижении температуры?

7. При  $400^\circ\text{C}$  константа равновесия реакции



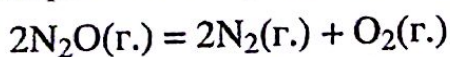
равна  $4,8 \cdot 10^{14}$ . Рассчитайте стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^\circ$  при этой температуре и сравните полученный результат с  $\Delta_r G^\circ$ , рассчитанной по табличным данным  $\Delta_f H^\circ_{298}$  и  $S^\circ_{298}$  участников реакции.

8. Вычислите константу равновесия элементарной реакции



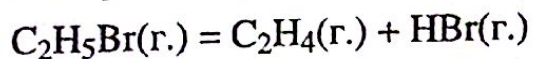
если константы скорости прямой и обратной реакции при  $25^\circ\text{C}$  равны  $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $15 \text{ с}^{-1}$  соответственно.

9. Константа равновесия реакции



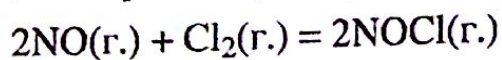
при  $25^\circ\text{C}$  равна  $3,0 \cdot 10^{36}$ , а при  $40^\circ\text{C}$  равна  $1,26 \cdot 10^{35}$ . Рассчитайте по этим данным энтальпию  $\Delta_r H^\circ$  и энтропию  $\Delta_r S^\circ$  реакции.

10. Для элементарной обратимой реакции



при температуре  $533 \text{ K}$  константа скорости прямой реакции  $k_{\text{пр.}}$  равна  $3,12 \cdot 10^{-9}$ , а константа скорости обратной реакции  $k_{\text{обр.}}$  —  $2,11 \cdot 10^{-8}$ . Рассчитайте константу равновесия этой реакции при  $493 \text{ K}$ , если энергия активации прямой и обратной реакций равны  $218$  и  $140 \text{ кДж/моль}$ , соответственно. В какую сторону смещается равновесие реакции при понижении температуры?

11. Для элементарной обратимой реакции



при  $300 \text{ K}$  константа скорости прямой реакции  $k_{\text{пр.}}$  равна  $9,21$ . Вычислите константу равновесия реакции при этой температуре, если энергия активации обратной реакции  $E_{a(\text{обр.})}$  равна  $90,9 \text{ кДж/моль}$ , а предэкспоненциальный множитель обратной реакции  $A_{\text{обр.}}$  равен  $6,75 \cdot 10^{10}$ .